

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003712

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62  
C08G 18/44  
C08G 18/48  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-169428

(71)Applicant : SONY CORP  
NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1997

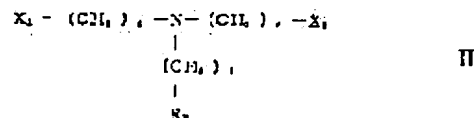
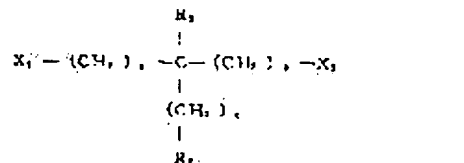
(72)Inventor : MORI TAKAYOSHI  
AOKI MASAHIRO  
KOIKE TAKESHI  
TSUNODA SHOHEI  
SUGITANI YUJI  
KONISHI SHIN

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high capacity and high durability.

SOLUTION: A negative electrode, formed by coating a negative electrode collector with a negative electrode active material or the negative electrode active material and a conduction agent together with a binding agent, a positive electrode formed by coating a positive electrode collector with a positive electrode active material or the positive electrode active material and the conduction agent together with the binding agent, and a nonaqueous electrolyte, are used in a nonaqueous electrolyte secondary battery. The binding agent contains a polyurethane resin obtained by having an active hydrogen compound react with an organic polyisocyanate. The active hydrogen compound is a compound expressed by formula I and/or the compound expressed by formula II. In the respective formulae, (a) to (f) are integers 0 to 5, R1 is a hydrogen atom or an alkyl group, R2 and R3 are units having affinity to the nonaqueous electrolyte respectively, and X1 and X2 are active hydrogen groups.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3712

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62 Z
C 0 8 G 18/44		C 0 8 G 18/44 Z
	18/48	18/48 Z
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 B
	10/40	10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-169428

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月11日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 森 隆貴

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1丁目

1番地 株式会社ソニー・エナジー・テック

内

(74) 代理人 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

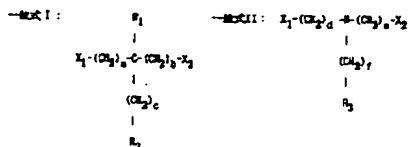
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

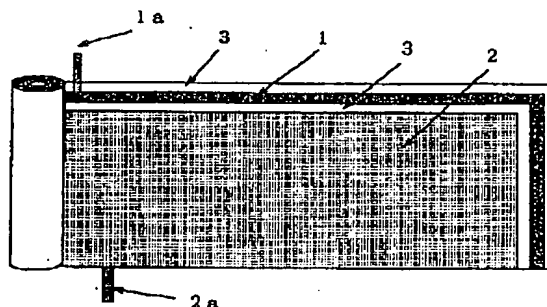
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 大容量で高耐久性の非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 負極活物質或いは負極活物質と導電剤を結着剤と共に負極集電体に被覆した負極と、正極活物質或いは正極活物質と導電剤を結着剤と共に正極集電体に被覆した正極と、非水電解液とを使用した非水電解液二次電池。結着剤は、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン系樹脂を含有する。この活性水素化合物は、下記一般式Iで示される化合物及び／又は下記一般式IIで示される化合物である。



(各式中 a～f は 0～5 の整数、R<sub>1</sub> は水素原子又はアルキル基、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニット、X<sub>1</sub> と X<sub>2</sub> は活性水素基である。)

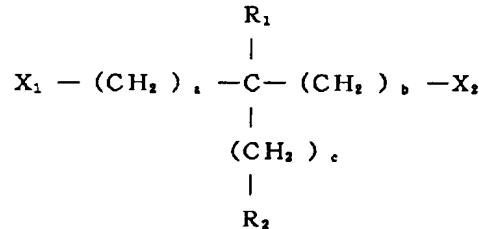
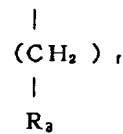


1

【特許請求の範囲】

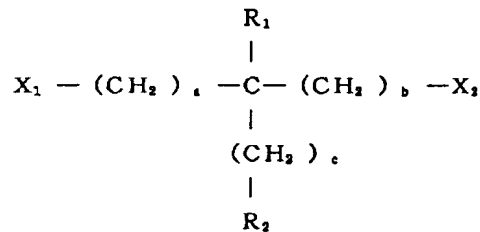
【請求項1】 負極活物質あるいは負極活物質と導電剤を結着剤と共に負極集電体に被覆した負極と、正極活物質あるいは正極活物質と導電剤を結着剤と共に正極集電体に被覆した正極と、非水電解液とを少なくとも使用して構成される非水電解液二次電池において、 \*

一般式I:

一般式II:  $X_1 - (CH_2)_a - N - (CH_2)_d - X_2$ 

(各式中、a、b、c、d、e、fはそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい0～5の整数であり、 $R_1$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R_2$ と $R_3$ はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、 $X_1$ と $X_2$ はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい活性水素基である。)

一般式I:

一般式II:  $X_1 - (CH_2)_a - N - (CH_2)_d - X_2$ 

※【請求項2】 前記結着剤が、下記一般式Iで示される化合物及び／又は下記一般式IIで示される化合物を少なくとも含有する活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン系樹脂、及びポリイソシアネート硬化剤を含有する、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

 $R_1$ 

|

 $X_1 - (CH_2)_a - C - (CH_2)_b - X_2$ 

|

 $(CH_2)_c$ 

|

 $R_2$ 

|

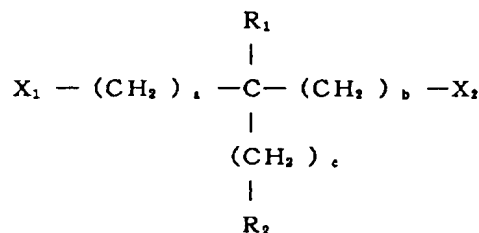
 $(CH_2)_f$ 

|

 $R_3$ 

(各式中、a、b、c、d、e、fはそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい0～5の整数であり、 $R_1$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 $R_2$ と $R_3$ はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、 $X_1$ と $X_2$ はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい活性水素基である。)

一般式I:



★【請求項3】 前記結着剤が、下記一般式Iで示される化合物及び／又は下記一般式IIで示される化合物を少なくとも含有する活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン系樹脂、その他の樹脂、及びポリイソシアネート硬化剤を含有する、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

 $R_1$ 

|

 $X_1 - (CH_2)_a - C - (CH_2)_b - X_2$ 

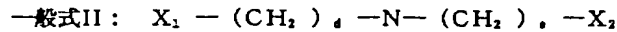
|

 $(CH_2)_c$ 

|

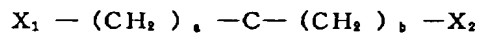
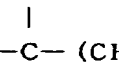
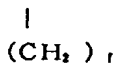
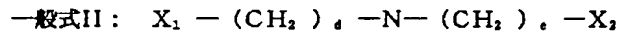
 $R_2$

3

R<sub>3</sub>

(各式中、a、b、c、d、e、fはそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい0～5の整数であり、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>はそれぞれ互いに同じであっても

一般式I:

R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>

(各式中、a、b、c、d、e、fはそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい0～5の整数であり、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい活性水素基である。)

【請求項5】 前記のR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>がそれぞれ、活性水素基を含有しないアルキレンオキサイドの重合した基である、請求項1、2、3又は4に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関し、更に詳しくは、大容量で耐久性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

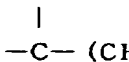
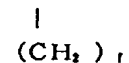
【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、ポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて、特に携帯電子機器の供給電源として使用される電池についても、小型化、軽量化、高エネルギー密度化がますます要求されるようになってきている。このような状況下において、非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であることに加え、自己放電も少なく、メモリー効果もないといった特長を有し、さらに、高い安全性を有する電池であることから、盛んに研究が行われている。

【0003】これらの非水電解液二次電池に用いるバインダー(結着剤)として、従来、特開昭54-1035

4

\*異なってもよい活性水素基である。)

【請求項4】 前記活性水素化合物が、下記一般式Iで示される化合物及び/又は下記一般式IIで示される化合物とポリカーボネートポリオールを少なくとも含有する、請求項1、2又は3に記載の非水電解液二次電池。

R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>

13号公報、特開昭56-76165号公報、特開昭57-96471号公報、特開昭59-21983号公報等に、ポリフッ化ビニリデン(以下PVdFと略称する)、テトラフルオロポリエチレン、4-フッ化ポリエチレン、6-フッ化ポリプロピレンなどのフッ素系樹脂や、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム系の結着剤が開示されている。

【0004】これら従来から使用されてきた結着剤は、金属箔に対する接着力が弱く、低温で使用した場合の電池の耐久性や、電解液中での電極活物質の脱落による性能の低下が問題となっていた。さらには、電極を渦巻き状に巻き込んで外装缶に装填する際に、曲率の大きい部分では金属箔から電極活物質が脱落するなどの成形上の問題があり、結着剤の量を増量せざるを得ず、そのため電極活物質の有効充填量が減り、電池の大容量化の障害となっていた。

【0005】また、これらの従来から使用されてきた結着剤は、耐有機溶剤性に優れている反面、溶剤に対する親和性が少なく、これらが活物質や集電体を覆うことによって、リチウムイオン等の移動を制限するため、電池の充放電特性が低下するという問題があった。

【0006】この問題を解決するための一つの手段として、溶剤との親和性の高いポリウレタン樹脂を使用することが考えられるが、一般的なポリウレタン樹脂はポリエーテル、ポリエステル等が樹脂の主鎖を構成しており、これらが電解液を吸収し、徐々に膨潤することによって主鎖の切断を生じ、樹脂の機械強度の低下から集電体からの活物質の剥離等が起こるため、充放電サイクル

中に電池特性を損なってしまうなどの欠点が存在し、未だ実用に供されるに至っていない。

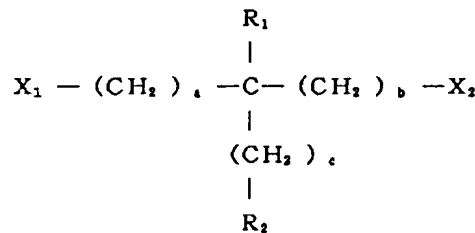
【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような現状を鑑み、本発明は、従来の非水電解液二次電池に使用されている結着剤の欠点を改善し、非水電解液二次電池の大容量化及び高耐久性化などと共に、その生産性を更に向上させることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため 10 に、本発明は、負極活物質と場合により導電剤を結着剤\*

一般式I:



一般式II:  $\text{X}_1 - (\text{CH}_2)_a - \text{N} - (\text{CH}_2)_b - \text{X}_2$

$\text{R}_1$

|

$\text{X}_1 - (\text{CH}_2)_a - \text{C} - (\text{CH}_2)_b - \text{X}_2$

|

$(\text{CH}_2)_c$

|

$\text{R}_2$

一般式II:  $\text{X}_1 - (\text{CH}_2)_a - \text{N} - (\text{CH}_2)_b - \text{X}_2$

|

$(\text{CH}_2)_c$

|

$\text{R}_3$

(各式中、a、b、c、d、e、fはそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい0~5の整数であり、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基であり、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい活性水素基である。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において結着剤の一部又は全部として使用されるポリウレタン系樹脂は、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にウレタン結合及びウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂などを含むものである。このポリウレタン系樹脂の分子内には、1個以上好ましくは2個以上の水酸基等の活性水素基又はイソシアネート基が含有される。これらポリウレタン系樹脂を取捨選択して、さらに必要に応じて、後述するその他の樹脂やポリイソシアネート硬化剤を添加して、架橋ポリウレタン樹脂として使用されるものである。この 40 ポリウレタン系樹脂は、前記一般式Iで示される化合物及び/又は前記一般式IIで示される化合物をその一部又は全部として含有する活性水素化合物と、有機ポリイソ

$-(\text{O}-(\text{CH}_2)_m)_n-\text{O}-\text{R}_4$  (イ)

$\text{R}_5 \quad \text{R}_6$

|

|

$-(\text{O}-(\text{CH}-\text{CH}))_n-\text{O}-\text{R}_7$

(ロ)

(但し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>はアルキル基であり、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は水素原子又はアルキル基であり、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は互いに同じであっても異なってもよい。mは1以上の整数で 50

\*と共に負極集電体に被覆した負極と、正極活物質と場合により導電剤を結着剤と共に正極集電体に被覆した正極と、非水電解液とを少なくとも使用して構成される非水電解液二次電池において、前記結着剤が、下記一般式Iで示される化合物及び/又は下記一般式IIで示される化合物と場合によりポリカーボネートポリオールとを少なくとも含有する活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン系樹脂と、場合によりその他の樹脂と、場合によりポリイソシアネート硬化剤とを含有すること、を特徴とする前記非水電解液二次電池である。

$\text{R}_1$

|

$\text{X}_1 - (\text{CH}_2)_a - \text{C} - (\text{CH}_2)_b - \text{X}_2$

|

$(\text{CH}_2)_c$

|

$\text{R}_2$

一般式II:  $\text{X}_1 - (\text{CH}_2)_a - \text{N} - (\text{CH}_2)_b - \text{X}_2$

|

$(\text{CH}_2)_c$

|

$\text{R}_3$

※シアネートとを反応させて得られる。この活性水素化合物は、前記の一般式I、IIで示される化合物以外に、長鎖ポリオール及び/又は鎖延長剤をその一部として含有してもよい。

【0010】前記一般式I、IIにおいて、前記のX<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい活性水素基であるが、この化合物の製造の容易さの点で、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>はそれぞれ水酸基又はアミノ基であることが好ましく、この場合には、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は共に水酸基又はアミノ基であっても、X<sub>1</sub>が水酸基であり、X<sub>2</sub>がアミノ基であってもよい。前記一般式I、IIにおいて、前記のR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ非水電解液に親和性を持つユニットであり、活性水素基を含有しないアルキレンオキサイドの重合した基が好適であり、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの単品又はこれらの混合物が重合度1~300特に重合度5~200で開環重合した活性水素基を含有しない基、すなわち、以下の式 (イ)又は(ロ)で表される基が更に好適である。

$-(\text{O}-(\text{CH}_2)_m)_n-\text{O}-\text{R}_4$  (イ)

$\text{R}_5 \quad \text{R}_6$

|

|

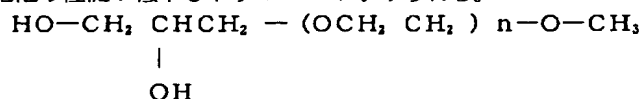
$-(\text{O}-(\text{CH}-\text{CH}))_n-\text{O}-\text{R}_7$

(ロ)

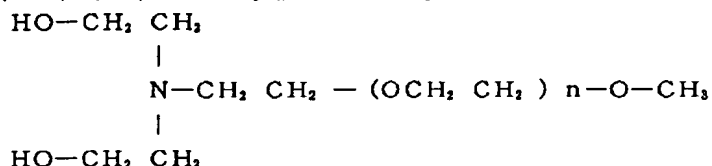
あり、nは1~300、好ましくは5~200である。)

nが300を越える場合は、得られるポリウレタン系樹

脂の機械的強度が不十分となりやすい。nが1未満の場合は、得られるポリウレタン系樹脂と電解液との間の親和性が足りず、結果として二次電池の性能が低下しやすい\*



具体的には、東邦化学工業(株)製の、PEN-C100 (n=約20)、PEN-C200 (n=約43)、PEN-C400 (n=約88)等が挙げられる。前記※



具体的には、東邦化学工業(株)製の、PEN-N40 (n=約5)、PEN-N100 (n=約19)、PEN-N200 (n=約42)、PEN-N400 (n=約87)、PEN-CN100 (n=約19)等が挙げられる。上記の化合物は単独で又はその2種以上を混合して使用することができる。これら一般式Iで示される化合物、一般式IIで示される化合物はそれぞれ単独あるいは合計で、ポリウレタン系樹脂中に10wt%以上となる量で用いることが望ましい。10wt%未満では、非水電解液との親和性が減少し、特に充放電特性の低下を生じやすい。

【0011】前記長鎖ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、及びこれらのコポリオールなどがある。これらの長鎖ポリオールは単独で又は2種以上混合して使用してもよく、耐久性、膨潤性を考慮すると、ポリウレタン系樹脂中にポリカーボネートポリオールを10wt%以上となる量で使用することが好ましい。10wt%未満では、特に耐久性の低下を生じやすい。これらの長鎖ポリオールの数平均分子量は500~10000が好ましい。

【0012】前記ポリエステルポリオールとしては、公知のコハク酸、アジピン酸(以下AAと略称する)、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸、酸エステル、又は酸無水物等の1種以上と、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール(以下1,4-BDと略称する)、1,5-ペンタンジオール(以下1,5-PDと略称する)、1,6-ヘキサンジオール(以下1,6-HDと略称する)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(以下MPDと略称する)、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,

\*くなる。前記一般式Iで示される化合物の具体例としては、次の化学構造式で示されるポリエーテルポリオールが挙げられる。

※一般式IIで示される化合物の具体例としては、次の化学構造式で示されるポリエーテルポリオールが挙げられる。

9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール(以下CHDMと略称する)、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン(以下IPDAと略称する)、モノエタノールアミン(以下MEAと略称する)等のジアミン又はアミノアルコール等の1種以上との脱水縮合反応で得られる、ポリエステルポリオール又はポリエステルアミドポリオールが挙げられる。また、ε-カプロラクトン等の環状エステル(ラクトン)モノマーの開環重合で得られるラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられる。

【0013】ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(以下DECと略称する)、ジフェニルカーボネート等との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。この多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-BD、1,5-PD、1,6-HD、MPD、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、CHDM等が挙げられる。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフランなどを開環重合させたポリエチレングリコール(以下PEGと略称する)、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、及びこれらを共重合したポリエーテルポリオール、更に、前述のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを開始剤としたポリエステルエーテルポリオールが挙げられる。

【0015】前記活性水素化合物の一部として、必要により、鎖延長剤を用いることができる。このような鎖延長剤は一般に、分子量500未満の分子内に2個以上の活性水素基を含有する化合物であり、公知のアルコー

20

30

40

50

ル、アミン、アミノアルコール等が挙げられる。具体的には例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-BD、1,5-PD、HD、MPD、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリメチロールプロパン（以下TMPと略称する）、グリセリン、ジエチレングリコール、CHDM、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、あるいはビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等のグリコール、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、IPDA、メチレンビス（オルソクロロアニリン）、MEA等のジアミン又はアミノアルコール等が挙げられ、他に水や尿素も用いることができる。上記の化合物は単独で又はその2種以上を混合して使用することができる。

【0016】前記ポリウレタン系樹脂の合成に使用される有機ポリイソシアネートとしては、公知の有機ポリイソシアネートやその変性体が挙げられる。具体的には例えば、公知の2,4-トリレンジイソシアネート（以下TDIと略称する）、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェルメタンジイソシアネート（以下MDIと略称する）、2,4'-ジフェルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（以下IPDIと略称する）、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、また、その重合体やそのポリメリック体、更にこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】ポリウレタン系樹脂合成の際の活性水素化合物と有機ポリイソシアネートのイソシアネート基/活性水素基（モル比）は、0.6/1～1/0.6が好ましい。合成されるポリウレタン系樹脂は、活性水素基又はイソシアネート基を含有しており、数平均分子量1000～200000、特に2000～50000が好ましい。数平均分子量が大きすぎる場合は樹脂粘度が高く

作業性に劣る。

【0018】このポリウレタン系樹脂を製造するにあたっては、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略称する）等の溶剤系で反応させる方法、無溶剤下で各原料を十分に混合、反応させる方法等の、従来公知の方法を用いることが出来る。またポリウレタン系樹脂の製造には、触媒や安定剤などのポリウレタン樹脂の製造に通常使用される添加剤を使用することができる。

【0019】本発明において使用されるポリイソシアネート硬化剤は前記有機ポリイソシアネートであってもよいが、例えば、これを分子量62～250のグリコール、トリオールなどと反応させ、一分子当たりの平均官能基数（イソシアネート基の数）を2以上としたアダクト体、前記有機ポリイソシアネートの重合体やそのポリメリック体も好ましい。本発明においては、前記有機ポリイソシアネートをトリマー化した（イソシアネート基を含有する）平均官能基数2以上のポリイソシアネート硬化剤が特に好適であり、速乾性で、かつ、耐熱性や耐久性に優れた性能が発現できる。ポリイソシアネート硬化剤として具体的には例えば、日本ポリウレタン工業（株）製の、コロネートL、コロネートHL、コロネートHX、コロネートHK、コロネート2030、コロネート3041、等が挙げられる。活性水素基を含有するポリウレタン系樹脂とポリイソシアネート硬化剤との配合比は、活性水素基含有ポリウレタン系樹脂100重量部に対して、ポリイソシアネート硬化剤は1～50重量部が好ましく、特に5～30重量部が好ましい。ポリイソシアネート硬化剤の使用量が少なすぎると電極の耐久性が不十分となり、多すぎると電極は柔軟性に欠けたものとなるので、不適当となる。

【0020】本発明におけるポリウレタン系樹脂には、これ以外の樹脂、好ましくは、結着剤として従来から公知の前記以外のポリウレタン系樹脂、PVdF、ポリテトラフルオロエチレン、6-フッ化ポリプロピレン等のフッ素系樹脂、スチレンブタジエンゴム等のゴム系樹脂、セルロース系樹脂を併用することができる。本発明におけるポリウレタン系樹脂以外の樹脂は、本発明におけるポリウレタン系樹脂100重量部に対して、1000重量部以下配合するのが好ましい。また、本発明におけるポリウレタン系樹脂には、その分散性と接着性を更に向上させるため、シラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤を併用することもできる。

【0021】本発明の非水電解液二次電池の電極において、正極は例えばアルミ箔、負極は例えば銅箔であり、これに、それぞれの電極活物質を結着剤中に混合、分散させた組成物を塗布し、場合により結着剤樹脂を架橋反応させることにより、電極活物質を結着させる。電極活物質と結着剤との混合比は、重量比で25:1～10:10が好ましい。結着剤が多すぎると金属箔に対する接着力は大きくなるが、充電可能な電気容量が少なくな

り、電気抵抗も増加する。逆に、結着剤量が少なすぎると、接着力が低すぎて、塗膜の強度が不十分となる。

【0022】正極活物質は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウム含有複合金属化合物であり、負極活物質は、リチウムイオンをインターカレーション（層間吸蔵）可能な炭素系材料、例えば、部分グラファイト構造を持つグラファイト等である。また、正極又は負極の金属箔に塗布する組成物は、電極活物質と結着剤並びに各種の添加剤（例えばアセチレンブラック等の導電剤）をNMP等の有機溶媒中に分散したものをを用い、金属箔上に塗布した後、乾燥し、場合により結着剤樹脂を架橋反応させる。正極活物質に導電剤を併用すると、電気抵抗の低減が可能となるため更に好ましい。

【0023】本発明の非水電解液二次電池は、例えば図1～図3に示すように、正極（1）、負極（2）、セパレーター（3）、電解液などの非水電解液二次電池要素を外装缶（4）に収容した構成である。図1は、本発明の一実施形態の非水電解液（リチウムイオン）二次電池の電極部の構造の一部展開模式図であり、図2は、本発明の一実施形態の非水電解液（リチウムイオン）二次電池において、巻き込んだ電極部を外装缶に納めた状態を示す模式図であり、図3は、金属製のセンターピン5を電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示す、本発明の一実施形態の非水電解液（リチウムイオン）二次電池の模式図である。図1～図3において、（1a）はニッケル端子（正極）であり、（2a）はニッケル端子（負極）であり、（5）はセンターピンであり、（6）はふたであり、（7）は電極部である。

【0024】正極と負極の間の電解膜セパレーター（3）は、例えばポリプロピレンの不織布又は多孔質のフィルム等からなる。本発明の非水電解液二次電池における電解液は、例えば、DEC、プロピレンカーボネート（以下PCと略称する）、エチレンカーボネート等のカーボネート系有機溶媒に、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩などの電解質を溶解した液である。非水電解液二次電池の種類により、金属塩等の種類は異なる。

【0025】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、十分な量の活物質が安定的に結着され、かつ耐溶剤性等にも優れた電極を使用して、非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池の大容量化、高耐久性化などが達成された。また本発明の非水電解液二次電池における電極は加工性に優れており、生産性の向上も達成された。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく述べるが、本発明は実施例のみに限定して解釈されるものではない。なお、合成例、実施例及び比較例における

「部」及び「%」は、特に断りのないかぎり、「重量部」及び「重量%」を示す。

【0027】〔ポリウレタン系樹脂の合成〕

合成例1

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、1, 6-HDとDECとを反応させて得られたポリカーボネートジオール（数平均分子量500、水酸基価224、 $4\text{mg KOH/g}$ ）（以下ジオールAと略称する）109.1部、PEN-C100（数平均分子量1000、水酸基価112、 $2\text{mg KOH/g}$ ）109.1部、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒200部を仕込み、50℃で混合溶解した後、ウレタン化触媒としてジオクチル錫ジラウレート0.06部を加え、次いで、MDI79.40部を加えて、75℃にて反応させた。反応が進行するにつれて粘度が上昇するので、適時、メチルエチルケトン/トルエン=1/1の混合溶媒にて希釈し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して反応を止め、均一透明なポリウレタン樹脂溶液（固形分30%）を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液をPU-Aとする。このポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1に示す。

【0028】合成例2～13

合成例1と同様にして、表1～3に示す、一般式I、IIで示される水酸基含有化合物、長鎖ポリオール、鎖延長剤、有機ジイソシアネートを使用して、ポリウレタン系樹脂溶液（固形分30%）PU-B～Mを得た。これらのポリウレタン系樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表1、2及び3に示す。

【0029】合成例14

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、PEN-C100（数平均分子量1000、水酸基価112、 $2\text{mg KOH/g}$ ）72.2.3部、1, 4-BD19.53部、TMP8.050部を仕込み、50℃で混合した後、MDI202.4部を加え、75～100℃にて反応させ、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して反応を止め、均一なポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂（固形分100%）をPU-Nとする。このポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表3に示す。

【0030】合成例15

合成例14と同様にして、表3に示す長鎖ポリオール、鎖延長剤、有機ジイソシアネートを使用してポリウレタン樹脂（固形分100%）PU-Oを得た。これらのポリウレタン樹脂の構成原料とその水酸基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表3に示す。

【0031】合成例16

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、TDI 258.3部を仕込み、50℃で攪拌した後、PEN-C100（数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/g）741.7部を加え、75℃にて反応させた。反応の進行にともなうイソシアネート基含量（の低下）を追跡し、イソシアネート基含量が一定値となるまで反応を続け、均一なイソシアネート基含有ポリウレタン樹脂を得た。得られた樹脂のイソシアネート基含量\*

\*は1.48mmol/gであった。得られたポリウレタン樹脂（固形分100%）をPU-Pとする。このポリウレタン樹脂の構成原料とそのイソシアネート基数、数平均分子量Mn及び重量平均分子量Mwをまとめて表3に示す。

【0032】

【表1】

	合 成 例					
	1	2	3	4	5	6
一般式 I、IIの水酸基含有化合物（部） PEN-C100 PEN-N100	109.1	120.0	126.3	120.0	47.99	192.0
長鎖ポリオール（部） ジオールA ジオールB ジオールC ジオールD ジオールE	109.1	120.0	126.3	120.0	192.0	47.99
有機ジイソシアネート（部） MDI	79.40	57.57	44.93	57.57	45.75	52.73
ポリウレタン系樹脂 名称 水酸基数 Mn（×10 <sup>4</sup> ） Mw（×10 <sup>4</sup> ）	PU-A 2.0 3.0 5.8	PU-B 2.0 2.9 5.6	PU-C 2.0 3.1 6.0	PU-D 2.0 4.7 9.2	PU-E 2.0 0.52 0.95	PU-F 2.0 1.1 1.9

【0033】

【表2】

	合 成 例					
	7	8	9	1 0	1 1	1 2
一般式 I、II の水酸基含有化合物 (部) PEN-C100 PEN-C200 PEN-C400 PEN-N40 PEN-N400	44.44	77.41	198.3	12.43	66.55	201.6
長鎖ポリオール (部) ジオールB ジオールC ジオールF ジオールG PEG	200.0	174.2	49.58	248.7	200.0 44.37	
鎖延長剤 (部) 1, 4-BD IPDA MEA			5.585			17.16 1.832
有機ジイソシアネート (部) MDI IPDI	54.11	44.72	44.05	24.60	42.79	79.42
ポリウレタン系樹脂 名称 水酸基数 Mn ( $\times 10^4$ ) Mw ( $\times 10^4$ )	PU-G 2.0 4.8 9.6	PU-H 2.0 2.1 3.9	PU-I 2.0 2.8 5.4	PU-J 2.0 0.61 1.14	PU-K 2.0 0.98 1.89	PU-L 2.0 2.1 3.9

【0034】

【表3】

	合 成 例			
	1 3	1 4	1 5	1 6
一般式Iの水酸基含有化合物 (部) PEN-C100	45.51	722.3		741.7
長鎖ポリオール (部) ジオールB ジオールH	136.5 45.51		722.3	
鎖延長剤 (部) 1, 4-BD TMP	4.102	19.53 8.050	19.53 8.050	
有機ジイソシアネート (部) MDI TDI	67.59	202.4	202.4	258.3
ポリウレタン系樹脂 名称 水酸基数 イソシアネート基数 Mn ( $\times 10^4$ ) Mw ( $\times 10^4$ )	PU-M 2.0  9.7 20	PU-N 2.3  0.51 1.0	PU-O 2.3  0.49 0.99	PU-P   2.0 0.14 0.25

【0035】表1、2及び3において、  
 ジオールB：1，6-HDとDECとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールC：1，6-HDとDECとを反応させて得られた数平均分子量2000、水酸基価56、11mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールD：1，4-BDとDECとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールE：1，5-PDとDECとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールF：MPDとDECとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールG：CHDMとDECとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリカーボネートジオール  
 ジオールH：1，4-BDとAAとを反応させて得られた数平均分子量1000、水酸基価112、2mg KOH/gのポリエステルジオール  
 【0036】実施例1

〔正極の作製〕正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>、90部と、導電剤としてアセチレンブラック6部と、正極の結着剤としてポリウレタン樹脂PU-A（固形分換算）4部を、メチルエチルケトン／トルエン／NMP＝1／1／1の混合溶媒43部に混合し固形分70％のスラリー状とした後、ポリイソシアネート硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL、イソシアネート基含量＝13.2％）0.2部（固形分換算）を添加し、正極となるアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、150℃で2時間真空乾燥し、正極を作製した。

〔負極の作製〕負極活物質としてグラファイト96部と、負極の結着剤としてポリウレタン樹脂PU-A（固形分換算）4部を、メチルエチルケトン／トルエン／NMP＝1／1／1の混合溶媒43部に混合し固形分70％のスラリー状とした後、ポリイソシアネート硬化剤（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートL、イソシアネート基含量＝13.2％）0.2部（固形分換算）を添加し、負極となる銅箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、150℃で2時間真空乾燥し、負極を作製した。

〔非水電解液の調製〕DECとPCの等量体積混合溶媒にLiBF<sub>4</sub>を1M溶解して、非水電解液を調製した。

〔電池の作製〕作製した正極と負極の間に微多孔質膜ポリプロピレン製セパレーターを挟んで、図1に示すように巻き込み、ステンレス製外装缶に収納し、非水電解液を封入して、リチウムイオン二次電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表4にまとめて示す。

#### 【0037】実施例2～18

実施例1と同様の方法において、結着剤をかえて正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表4、5及び6にまとめて示す。

#### 【0038】比較例1

実施例1と同様の方法において、溶媒としてNMPのみを使用し、また、両極の結着剤として従来のリチウムイオン二次電池に使用されているPVdFを同様の比率で使用して正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表6にまとめて示す。

#### 【0039】比較例2

実施例1と同様の方法において、結着剤として一般式I、IIで示される化合物を使用しないで製造したポリウレタン系樹脂を用いて、正極と負極、更に電池を作製した。使用した活物質、導電剤、及び結着剤を表6にまとめて示す。

#### 【0040】性能試験

実施例1～18及び比較例1及び2で作製した電池を用いて、以下の各性能を測定した。これらの結果を表4、5及び6にまとめて示す。

〔耐久性〕作製した電池をそれぞれ、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ の条件下で、 $100\text{mA}$ の一定電流で $4.3\text{V}\sim 3.0\text{V}$ までの電圧範囲で充放電を500回繰り返し行い、初期値と比較したときの充放電容量の維持率(%)を比較した。

10 充放電容量の維持率(%) = 充放電実験後の容量 ÷ 初期容量 × 100

〔耐溶剤性〕作製した電極を約 $5\text{cm}\times 10\text{cm}$ に裁断し、減圧乾燥後精秤し、DEC又はPCを溶媒として正極、負極それぞれについてソックスレー抽出を24時間行い、ゲル分率(%)を求めた。

ゲル分率(%) = 抽出後の重量 ÷ 抽出前の重量 × 100

〔接着性〕作成した電極を1インチ幅に裁断し、Scotch #600接着テープを貼り、 $2\text{kg}$ のローラーを20往復させ、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $50\%\text{RH}$ の条件下で引っ張り速度 $300\text{mm}/\text{min}$ にて剥離強度を測定した。

#### 【0041】

〔表4〕

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
正 極	活物質 (部) LiCoO <sub>2</sub>	90	90	90	90	90	90	90	90
	導電剤 (部) アセチレンブラック	6	6	6	6	6	6	6	6
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-A	PU-B	PU-C	PU-D	PU-E	PU-F	PU-G	PU-H
	種類	4	4	4	4	4	4	4	4
	使用量 (部)	4	4	4	4	4	4	4	4
負 極	硬化剤 (部) コロネートL	0.2			0.2		0.2	0.2	0.2
	コロネートHX		0.2						
	コロネートHL			0.2		0.2			
	活物質 (部) グラファイト	96	96	96	96	96	96	96	96
	結着剤 ポリウレタン系樹脂	PU-A	PU-B	PU-C	PU-D	PU-E	PU-F	PU-G	PU-H
	種類	4	4	4	4	4	4	4	4
	使用量 (部)	4	4	4	4	4	4	4	4
	硬化剤 (部) コロネートL	0.2			0.2		0.2	0.2	0.2
	コロネートHX		0.2						
	コロネートHL			0.2		0.2			
充放電容量維持率 (%)									
-10℃		96	98	98	91	93	96	98	95
25℃		99	99	98	96	99	99	95	95
50℃		94	96	95	90	95	97	94	94
ゲル分率 (%)									
正極									
DEC抽出		94	93	95	97	95	96	94	94
PC抽出		95	96	94	93	95	94	95	93
負極									
DEC抽出		89	87	84	83	87	88	79	85
PC抽出		88	89	86	81	88	85	82	87
剥離強度 (gf/25mm)									
正極		>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600
負極		320	410	360	480	360	390	470	440

		実 施 例						
		9	10	11	12	13	14	15
正 極	活物質 (部) LiCoO <sub>2</sub>	90	90	90	90	90	90	90
	導電剤 (部) アセチレンブラック	6	6	6	6	6	6	6
	結着剤 ポリウレタン系樹脂 種類	PU-I	PU-J	PU-K	PU-L	PU-M	PU-N	PU-N+ PU-O
	使用量 (部)	4	4	4	4	4	4	2 + 2
負 極	硬化剤 (部) コロネートL				0.2			
	コロネートHX	0.2		0.2			0.2	0.2
	コロネートHL		0.2			0.2		
	活物質 (部) グラファイト	96	96	96	96	96	96	96
極	結着剤 ポリウレタン系樹脂 種類	PU-I	PU-J	PU-K	PU-L	PU-M	PU-N	PU-N+ PU-O
	使用量 (部)	4	4	4	4	4	4	2 + 2
	硬化剤 (部) コロネートL				0.2			
	コロネートHX	0.2		0.2			0.2	0.2
	コロネートHL		0.2			0.2		
	充放電容量維持率 (%)							
	-10℃	95	94	93	98	94	97	96
	25℃	95	96	94	96	96	94	95
	50℃	95	96	90	90	92	91	92
ゲル分率 (%)	正極							
	DEC抽出	95	92	90	90	92	93	94
	PC抽出	95	94	91	94	95	94	94
	負極							
	DEC抽出	89	81	82	87	80	82	85
	PC抽出	84	86	80	88	82	86	86
剥離強度 (gf/25mm)	正極	>600	>600	>600	>600	>600	>600	>600
	負極	390	370	210	320	400	360	290

[0043]

[表6]

		実 施 例			比較例	
		1 6	1 7	1 8	1	2
正 極	活物質 (部) LiCoO <sub>2</sub>	90	90	90	90	90
	導電剤 (部) アセチレンブラック	6	6	6	6	6
	結着剤 ポリウレタン系樹脂 種類 使用量 (部) 硬化剤 (部) コロネートL	PU-N+ PU-P 3.2 1.0	PU-O+ PU-P 3.2 1.0	PU-B+ PVdF 2 + 2 0.2	PVdF 4	PU-O 4 0.2
負 極	活物質 (部) グラファイト	96	96	96	95	96
	結着剤 ポリウレタン系樹脂 種類 使用量 (部) 硬化剤 (部) コロネートL	PU-N+ PU-P 3.2 1.0	PU-O+ PU-P 3.2 1.0	PU-B+ PVdF 2 + 2 0.2	PVdF 4	PU-O 4 0.2
	充放電容量維持率 (%) -10℃ 25℃ 50℃	93 93 89	91 95 92	88 92 90	61 78 65	58 65 61
	ゲル分率 (%) 正極 DEC抽出 PC抽出 負極 DEC抽出 PC抽出	93 95 87 84	93 94 88 86	81 76 76 74	68 69 66 68	92 93 85 84
	剥離強度 (gf/25mm) 正極 負極	>600 300	>600 290	>600 200	350 150	>600 290

【0044】表4、5及び6の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池の充放電容量の維持率、ゲル分率、及び剥離強度は、従来のリチウムイオン二次電池より大きく改善されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の電極部の構造を表わす一部展開模式図である。

【図2】 本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池において、巻き込んだ電極部を外装缶に納めた状態を示す模式図である。

【図3】 金属製のセンターピンを電極部にさし込み、正極端子となるふたにより電解液を封入した状態を示

す、本発明の一実施形態のリチウムイオン二次電池の模式図である。

【符号の説明】

1：正極

1a：ニッケル端子（正極）

2：負極

2a：ニッケル端子（負極）

3：セパレーター

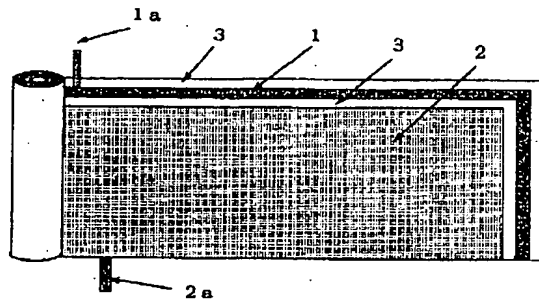
4：外装缶

5：センターピン

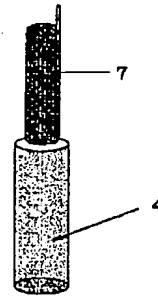
6：ふた

7：電極部

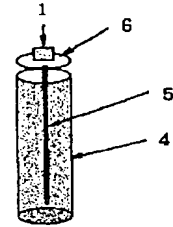
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 正裕  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(72)発明者 小池 武志  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1丁目1番地 株式会社ソニー・エナジー・テクノロジー内

(72)発明者 角田 正平  
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社総合技術研究所内  
(72)発明者 杉谷 雄二  
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社総合技術研究所内  
(72)発明者 小西 伸  
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社総合技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**